

技术进展

有机高分子吸湿材料的研究进展

张春晓¹, 张万喜^{1,2}, 刘健¹, 张希尧¹, 潘振远³

(1. 吉林大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022; 2. 大连理工大学汽车工程学院, 辽宁 大连 116023; 3. 中国科学院长春应用化学研究所高分子工程实验室, 吉林 长春 130022)

摘要:介绍了有机高分子吸湿材料的吸湿机理和吸湿动力学, 综述了有机高分子吸湿材料的分类, 并指出了这一领域的发展趋势。

关键词:吸湿; 有机高分子; 进展

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)10-0014-04

Research progress in moisture-absorbing polymers

ZHANG Chun-xiao¹, ZHANG Wan-xi^{1,2}, LIU Jian¹, ZHANG Xi-yao¹, PAN Zhen-yuan³

(1. School of Material Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China;

2. Institute of Automotive Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China; 3. Polymer Engineering Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: In this paper, the moisture-absorbing mechanism and moisture absorption dynamics of organic polymers are introduced. The classification and progress at home and abroad are also reviewed. Furthermore, the development trends of organic moisture absorbent in this field are pointed out.

Key words: moisture-absorbing; organic polymer; progress

吸湿材料(又称吸附剂)包括无机吸湿材料和有机吸湿材料两大类。无机吸湿材料如木炭、分子筛、变色硅胶等,多呈固体颗粒状,吸湿容量低,仅为自身质量的 10%~30%,用量大,重复吸湿放湿过程很容易粉碎,影响使用效果。采用 LiCl、CaCl₂、MgCl₂ 以及 P₂O₅ 等吸湿剂,虽然具有较大的吸湿容量和较快的吸湿速度,但是它们具有溶解性,吸湿后很难再生。有机高分子吸湿材料是新型的功能高分子材料,它最初是由高吸水性树脂发展而产生的,具有优异的吸湿、保湿性能,是一种经过化学与物理方法改性的水性树脂,以分子中的亲水基团来吸收水分。有机高分子吸湿材料吸收空气中水分的能力高于一般的无机吸湿材料,吸湿容量可达 70% 以上,吸湿速度达 2 mg/(g·min),且无腐蚀、无污染,并可再生^[1-4]。此外,有机高分子吸湿材料的产品形式(粉末状、颗粒状、条状或透明薄膜^[5])的多样性,可以适用不同吸湿需求的场合。

本文在大量研究的基础上,阐述了有机高分子吸湿材料的吸湿机理和吸湿动力学,综述了国内外有机高分子吸湿材料的分类,并对高分子吸湿材料

的发展趋势做出了总结。

1 吸湿机理的探索及吸湿动力学

1.1 吸湿机理的探索

高分子材料吸湿的动力主要是水的扩散。环境中气态水分子向聚合物靠拢,被吸附于表面,随水分子浓度增大,内外渗透压差促使水分子逐渐向内部扩散。Dyiamant 等^[6]研究认为,水分子向聚合物的内部扩散过程主要受 2 个因素控制:一个是聚合物网络结构中与水分子尺寸相仿的微孔,另一个是水分子和聚合物之间的吸引力。聚合物网络结构中的微孔是由材料的结晶度、交联密度、分子链的韧性以及非晶态的堆积密度决定的。水分子和聚合物之间的吸引力由聚合物的性质决定的,含有羧基、羟基、酰胺基等亲水基团的聚合物亲水能力强,有利于水分子的吸附。

根据吸附剂对吸附质之间吸附力的不同,吸附可被分为物理吸附及化学吸附。高分子吸湿的过程主要分为 2 个阶段:第一阶段是通过气体流通,空气中的水分通过聚合物颗粒表面接触,称为外部传递

收稿日期:2008-07-23

基金项目:国家“863”计划资助项目(2005AA001650)

作者简介:张春晓(1982-),女,博士生;潘振远(1951-),男,大学,研究员,研究方向为水溶性高分子,通讯联系人,abc8202@tom.com。

过程或外扩散;第二阶段是水分从聚合物颗粒表面传向颗粒孔隙内部,称为内部传递过程或内扩散。第一阶段主要是物理吸附,而第二阶段主要是化学吸附。有机高分子的吸附以化学吸附为主。化学吸附容量的大小随被吸附分子和吸附剂表面原子间形成吸附化学键力大小的不同而有所差异。化学吸附需要一定的活化能,在相同的条件下,化学吸附(或解吸)速度比物理吸附慢。

1.2 吸湿动力学

高分子材料的吸湿过程一般遵循单相吸湿模型和 Fick 定律^[7-9],即在吸湿的初始阶段,材料吸收的水的质量随着时间的平方根线性增加,然后增加逐渐变缓,直到达到饱和状态。因此在材料吸水的初始阶段,可以用 Fick 第二定律来描述水的扩散行为。Fick 第二定律可用式(1)表述。

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D \frac{\partial^2 M}{\partial Z^2} \quad (1)$$

其中: D 为扩散系数(mm^2/s); M 为吸湿率(%); t 为吸湿时间(h); Z 为试样厚度方向(mm)。

对于厚度为 h 的试样, t 时刻试样的吸湿率 M_t 与平衡吸湿率 M_∞ ,其公式如式(2)。

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\left(\frac{Dt}{h^2}\right)\pi^2(2n+1)^2\right] \quad (2)$$

上式可以简化得到计算扩散系数 D 的公式:

$$D = \pi \left(\frac{h}{4M_\infty}\right)^2 \left(\frac{M_{t_2} - M_{t_1}}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}}\right)^2 \quad (3)$$

其中: D 为扩散系数(mm^2/s); M_∞ 为试样平衡吸湿率(%); h 为试样厚度(mm); M_{t_1} 、 M_{t_2} 分别为 t_1 、 t_2 时刻试样吸湿率(%),如图1所示。吸湿速率常数 K 是吸湿曲线的斜率,即:

$$K = \frac{M_{t_1} - M_{t_2}}{\sqrt{t_1} - \sqrt{t_2}} \quad (4)$$

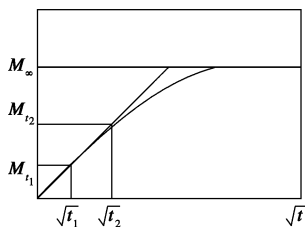


图1 $M_t - t^{1/2}$ 曲线

2 种类

2.1 天然及改性天然高分子吸湿材料

2.1.1 天然纤维吸湿材料

棉、麻、丝、毛等是最常见的天然高分子材料,是

服装等织物的主要原料。这些传统的织物存在吸湿性差、穿着时有“闷热”感、不吸汗等缺点。对这些天然高分子进行改性是解决问题的关键。万震、刘嵩等^[10]报道自20世纪90年代初以来,研究者对棉织物高亲水化进行了大量研究工作,取得了很大进展。其中应用方法主要集中于对纤维羟基进行醚化,醚化剂多为氯己酸钠、丙烯腈、丙烯酰胺等。日本武库川女子大学(Mukogawa Women's University, Japan)与京都大学化学研究所(The Institute for Chemical Research, Kyoto University)就轻度羧甲基化的高吸水性棉进行了改性研究,分别利用氯乙酸钠、丙烯腈、环氧丙醇对棉纤维进行接枝改性,通过控制纤维上的羧甲基含量,不同程度上提高了织物的亲水性。

2.1.2 淀粉吸湿材料

天然淀粉颗粒具有吸湿功能,它能吸收空气中的蒸汽^[11],也可以从乙醇等有机气体中选择吸收蒸汽。1984年开始人们就利用淀粉颗粒干燥制备无水乙醇^[12],且向吸水后的淀粉颗粒通入 $100 \sim 110^\circ\text{C}$ 的氮气或空气可使其再生^[13]。天然淀粉颗粒的吸湿率大约为15%,为了提高天然淀粉颗粒的吸湿率,可增加淀粉颗粒表面的微孔数量,使用一淀粉酶在某条件下作用于马铃薯淀粉,可使其比表面积达到 $24.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[14],比表面积的增大必然使淀粉颗粒暴露出更多的吸附活性点,从而提高了它的吸湿能力。然而此法由于生产成本较高,无法广泛使用。

2.1.3 其他生物基吸湿材料

生物基吸湿材料由于具有可降解性,可用作食品干燥剂,近年来备受关注^[15]。Ladisich^[16]用谷物作材料来合成一种高亲水性的新型吸附剂,这种材料有较大的中孔表面,具有较好的吸湿性能。周莉^[17]从海洋生物鱿鱼的软骨中提取得到 β -甲壳质,实验表明,在相对湿度为93%时, β -甲壳质的平衡吸附量为 0.35 g/g ,高于硅胶的 0.32 g/g 。在低湿度下,甲壳质可迅速释放水分,达到平衡。Khedari等^[18]用椰子壳和榴莲壳纤维来制备干燥剂,虽然吸湿性能没有硅胶好,但吸湿时椰子壳纤维的放热量小,因此可节省冷却能量。生物基干燥剂仍然存在一些问题,主要是干燥剂的稳定性与耐久性,可以通过表面改性等方法提高吸湿性能。

2.2 合成类有机高分子吸湿材料

2.2.1 合成纤维类吸湿材料

合成纤维吸湿性能一般比天然纤维差,所以合成纤维制品穿着时感到闷热、易产生静电、易脏。因此制造吸湿性良好的合成纤维是发展的必然要求。

法国罗迪亚 (Rhodia) 公司最近推出一种名为 Sylkharesse 的尼龙短纤维。这种纤维具有吸湿快干的特性,其吸湿能力、吸湿扩散速度、扩散吸收流量均大幅超过了纯棉。日本旭化成公司 (Asahi Kasei Corporation) 首创的高吸放湿聚氨酯纤维,其特点是吸湿量大,且放湿速度快,能迅速地把蒸汽和汗液向外释放,保持舒适感,其吸湿性能几乎与棉材相当,而且放湿的速度极快。

日本东丽 (Toray) 公司首次在世界上成功开发的具有高吸放湿性的尼龙面料,具有接近于棉的高吸放湿性。新开发的尼龙纤维与以往产品相比表面积增大 1 000 倍,吸湿性提高 2~3 倍。

木下直之^[19]研究发现,提高尼龙纤维本身的吸湿放湿性的代表技术是丙烯酸系单体的接枝聚合技术,控制接枝率可获得与棉相似的吸湿放湿特性。

2.2.2 聚丙烯酸类吸湿材料

聚丙烯酸类树脂具有超强的吸水性能,但吸湿性能并不尽如人意。具体问题表现在:由于保水性能较强,因此很难放湿。而且在低湿度环境下,吸湿容量很低。这主要是由于化学吸附,所以吸湿速率也很低。为了提高丙烯酸类吸湿材料的吸湿容量,笔者做了大量的工作,制备出聚甲基丙烯酸/丙烯酸共聚物,在温度 25℃、相对湿度 90% 时,其吸湿率达到 80% 以上,吸湿性能明显优于传统的硅胶和分子筛;制备了聚丙烯酸钠/尿素多孔材料 (PAA/U),形成了新的吸湿基团—N=C=O 异氰酸根,而且尿素起到了“致孔剂”的作用,使得材料表面出现孔洞,增加了它的有效吸湿比表面积,使得材料的吸湿速度和吸湿容量都得到明显提高。

李万芬等^[20]合成了魔芋葡甘聚糖-丙烯酸接枝共聚物 (KAC),其含有的大量羟基和羧基等亲水性基团,使其具有了吸湿性能的结构优势。在温度 25℃、相对湿度 90% 时,其吸湿率高达 100%,此时 KAC 依旧保持颗粒状态,无粘连。与通用吸湿剂相比,KAC 表现出高湿环境中长效吸湿和干燥环境中强保水能力。Nishida^[21]用丙烯酸研制出了具有很好吸湿和放湿速率的有机高分子,该高分子的特征是含有大量的羧酸基团,呈交联结构,并且以钾盐的形式存在。Chen 等^[22]研究了淀粉接枝聚甲基丙烯酸稀酸填充泡沫材料,发现其吸湿性能比任何淀粉基的材料都好。

2.2.3 聚乙烯醇类吸湿材料

聚乙烯醇 (PVA) 是亲水性乙烯基单体,含有大量的羟基,它既是亲水性基团,又是反应性基团。因

此它们具有适宜于聚合、水解、接枝交联等高分子合成反应的分子结构和特性。

刘川文等^[23]用顺丁烯二酸酐作交联剂对聚乙烯醇进行交联改性,制备了 PVA 吸附性树脂。发现随环境湿度的变化,该树脂可以自动进行吸湿或放湿,且具有一定的保湿能力,在相对湿度 95% 时平衡吸湿量达到了 0.93 g/g,优于无机吸湿材料无水氯化钙和变色硅胶。与无机吸附剂相比,PVA 吸附性树脂吸湿后形态稳定,且作为一种高分子材料,具有良好的成型性和与其他材料的共混相容性。但该材料还存在平均吸湿速率慢等问题,有待对其进一步研究。

2.3 复合型吸湿材料

复合吸湿材料是将有机高分子吸湿材料或与无机材料经反应或混合制得,最常见的是将高分子吸湿材料与无机填料的复合。通过与无机填料的复合,不仅充分利用高分子聚合物的吸湿性,而且经填料复合,使聚合物内部离子浓度提高,进而增大了聚合物内外表面的渗透压,加速聚合物外表面水分进入内部。聚合物经过填料复合后,增大了比表面积,不仅吸湿速度增大,而且放湿速度也得到很大的提高^[24]。

刘川文^[25]将改性 PVA 与无水氯化钙共混,发现按照一定比例共混后的产物具有较高的吸湿量、较快的吸湿速率和良好的吸湿稳定性,而且吸湿后形态稳定,共混物具有一定的吸湿寿命,可反复使用,有望在弹药的防护包装方面获得应用。封禄田等^[26]将蒙脱土与聚丙烯酰胺复合,将蒙脱土的层状结构与聚丙烯酰胺的超高吸湿容量、成膜性好的优点结合起来,制备了复合材料。曹丽云等^[27-28]用配位插层聚合合法制备膨润土/PAM 吸湿膜,发现复合材料中膨润土的含量越高,吸湿速率越慢,放湿速率越快;蒙脱土层间距越大,使得层间能够吸附更多的水分,因此材料的吸湿能力越大。

3 合成类有机高分子吸湿材料的发展趋势

合成类有机高分子吸湿材料的研究还刚起步,国内外的报道还比较少,有待在以下几方面进一步探索:

(1) 合成类有机高分子吸湿材料是由高吸水性树脂发展而来的,有很强的保水性,这就使它在低湿度下的吸湿效果很差,通过改性或共混的方法来提高低湿度下的吸湿性能将成为一个重要的研究课题。

(2) 由于有机高分子吸湿材料的吸附主要是化

